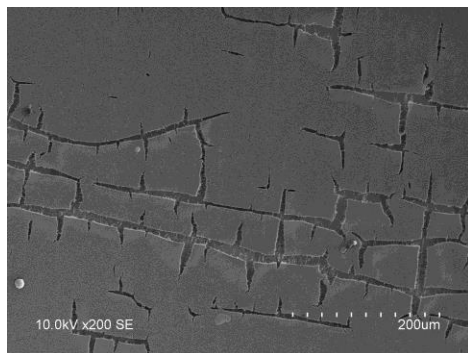


покрытий в ходе коррозионного процесса, что провоцирует дальнейшее ускоренное коррозионное разрушение покрытий (см. рисунок).



Микрофотография поверхности Ni-P покрытий после коррозионных испытаний в 0,5 М растворе H_2SO_4

Композиционные Ni-P-TiO₂, Ni-P-МУНТ и Ni-P-МУНТ-ОН покрытия имеют более высокую коррозионную стойкость в 0,5 М растворе H_2SO_4 по сравнению с Ni-P покрытиями. Скорость коррозии при этом снижается в 2-5 раз в зависимости от состава покрытий и продолжительности испытаний. Увеличение коррозионной стойкости вызвано тем, что добавки дисперсных частиц замедляют растрескивание покрытий при выдержке в коррозионной среде.

В 0,5 М растворе Na_2SO_4 коррозионный процесс протекает равномерно, растрескивания покрытий не происходит. Коррозионная стойкость Ni-P-МУНТ и Ni-P-МУНТ-ОН покрытий в 0,5 М растворе Na_2SO_4 близка к коррозионной стойкости исходных Ni-P покрытий.

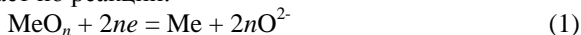
МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ДО МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ CaCl_2

Шуров Н.И., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В работе расширены представления о механизме восстановления оксидов до металлов и сплавов при электролизе расплавов на основе CaCl_2 , активно осуществляемого в лабораторных электролизерах по-

следние 10-15 [1, 2]. Согласно этим работам, восстановление оксида металла (MeO_n) протекает по реакции:

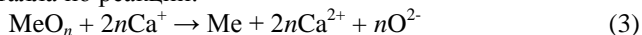


при потенциале на 0.2-0.5 В меньше напряжения разложения CaCl_2 (3.28 В при 900 °С).

Согласно другой трактовке [3] сначала происходит разряд ионов Ca^{2+} на инертном катоде до кальция, который вторично восстанавливает оксид MeO_n до соответствующего металла по реакции:



Учитывая хорошую растворимость кальция в CaCl_2 (3.16 при 900 °С [4]) по реакции $\text{Ca} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Ca}^+$ [5] и возможное электрохимическое образование субинов Ca^+ в CaCl_2 на инертном катоде с деполаризацией в 0.1-0.6 В [6, 7] можно предположить, что оксид MeO_n может восстанавливаться до металла по реакции:



В пользу трактовки восстановления оксида MeO_n на катоде и в катодите по реакции (3) можно привести следующие аргументы. Реальная площадь точек соприкосновения отдельных кристаллов оксида с поверхностью катода ничтожно мала, поскольку расплав CaCl_2 очень хорошо смачивает катодно поляризуемые металлы и кристаллы оксида. Отсюда следует, что:

- сила тока реакции (1) должна быть ничтожно мала;
- вследствие прохождения тока через пленку расплава на катоде обязан начаться процесс восстановления ионов Ca^{2+} до Ca^+ или Ca^0 на границе катод | пленка, а затем вторичного восстановления оксида на границе пленка | оксид металла по химическим реакциям (2) и/или (3):

Ионы Ca^+ способны восстанавливать любой оксид (точнее только катионы в его кристаллической решетке); в свою очередь для сохранения электронейтральности всего кристалла любой анион O^{2-} с его поверхности должен уйти в расплав, перенестись с потоками электролита к аноду и разрядиться на нем до CO , CO_2 или O_2 .

Приведенные выше представления необходимы при разработке физико-химических основ технологии получения металлов и функциональных сплавов из соответствующих оксидов при электролизе расплавов на основе CaCl_2 .

1. Chen G.Z., Fray D.J. // Nature. 2000. V. 407. P. 361–364.
2. Abdelkader A.M., Kilby K.T., Cox A. et al. // Chemical Reviews. 2013. V. 113. P. 2863–2886.
3. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. // Met. & Mat. Trans. B. 2003. V. 34. P. 287–295.

4. Sharma R.A. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 3896–3900.
5. Dworkin A.S., Bronstein H.R., Bredig M.A. // Discuss. Farad. Soc. 1961. V. 32. P. 188–196.
6. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М. : Наука, 1976. С. 93–98.
7. Сычев А.Г., Никулин Н.А., Зайков Ю.П. и др. // Расплавы. 1992. № 6. С. 32–37.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДВУХСЛОЙНЫХ КАТОДОВ $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ – $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$
С ДОБАВКАМИ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ**

Кольчугин А.А.⁽¹⁾, Богданович Н.М.⁽²⁾, Пикалова Е.Ю.⁽³⁾, Бронин Д.И.⁽³⁾

⁽¹⁾ Камчатский государственный университет

683032, г. Петропавловск-Камчатский, ул. Пограничная, д. 4

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽³⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящая работа выполнена в рамках концепции по разработке катодных материалов, устойчивых в CO_2 атмосфере. Для исследования в качестве функционального катодного слоя был выбран слоистый перовскит $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$, характеризующийся хорошей совместимостью по КЛТР с твердыми электролитами на основе CeO_2 и приемлемым уровнем ионной и электронной проводимости. В качестве коллекторного слоя использовали высокопроводящий $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. Изучены особенности спекания и электрохимические характеристики двухслойных катодов в зависимости от количества наноразмерного CuO , введенного в электродные слои. Установлено, что спекающая добавка в количестве 1 - 3 мас. % позволяет существенно улучшить адгезию катода к электролиту и снизить температуру припекания электрода $T_{\text{пр}}$ на 200 - 400°C. Существенное положительное влияние оксида меди проявилось также на величине удельного и слоевого сопротивления двухслойного электрода общей толщиной до 1 мм в контакте твердым электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Так, при температуре 700°C удельное сопротивление электрода без меди ($T_{\text{пр}}=1400^\circ\text{C}$) и с 2% CuO ($T_{\text{пр}}=1050^\circ\text{C}$) составляет 0,1 и 0,008 Ом×см, соответственно. Поляризационные характеристики были исследованы методом импедансной спектроскопии на электрохимических ячейках с симметрично расположенными электродами. Максимум